

Reg. 1

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2002-540286

(P2002-540286A)

(43)公表日 平成14年11月26日 (2002.11.26)

(51)Int.Cl.  
C 10 L 1/30  
1/18

識別記号

F I  
C 10 L 1/30  
1/18

テ-マコ-ト (参考)  
Z 4 H 0 1 3  
B 4 H 0 1 5  
C  
Z

1/24

1/24

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 33 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-608706(P2000-608706)  
(86) (22)出願日 平成12年3月21日 (2000.3.21)  
(85)翻訳文提出日 平成13年9月26日 (2001.9.26)  
(86)国際出願番号 PCT/EP00/02574  
(87)国際公開番号 WO00/58422  
(87)国際公開日 平成12年10月5日 (2000.10.5)  
(31)優先権主張番号 9907058.3  
(32)優先日 平成11年3月26日 (1999.3.26)  
(33)優先権主張国 イギリス (GB)  
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY,  
DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LU, MC, NL, PT, SE), CA, CN, JP,  
KR, US

(71)出願人 インフィニューム インターナショナル  
リミテッド  
イギリス オックスフォードシャー オー  
エックス13 6 ピーピー ピーオーボック  
ス 1 オクソン アービングドン ミル  
トン ヒル ロー デパートメント  
(72)発明者 カプロッティ リナルド  
イギリス オックスフォードシャー オー  
エックス13 6 ピーピー ピーオーボック  
ス 1 オックスフォード アービングド  
ン ミルトン ヒル  
(74)代理人 弁理士 中村 稔 (外9名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 燃料油組成物

(57)【要約】

本発明は、燃料油、特に中間留出燃料油の、組成物であって、中間留出燃料油、及びその中に導入された、  
(a)少なくとも1種の燃料可溶性又は燃料分散性中性アルカリ土類金属化合物及び/又は少なくとも1種の燃料可溶性又は燃料分散性中性アルカリ金属化合物及び  
(b)少なくとも1種の燃料可溶性又は燃料分散性遷移金属化合物を含む添加剤組成物を含む燃料油組成物であって、燃料油組成物中の硫黄含量が、最大0.05質量%であり、燃料油組成物中の(a)及び(b)から誘導される全金属含量が最大50質量ppmであり、かつ、金属含量をベースとする(a)／(b)の質量割合が1:99～99:1であることを特徴とする燃料油組成物に関する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 中間留出燃料油、及びその中に導入された、(a) 少なくとも 1 種の燃料可溶性又は燃料分散性中性アルカリ土類金属化合物及び／又は少なくとも 1 種の燃料可溶性又は燃料分散性中性アルカリ金属化合物及び (b) 少なくとも 1 種の燃料可溶性又は燃料分散性遷移金属化合物を含む添加剤組成物を含む燃料油組成物であって、燃料油組成物中の硫黄含量が、最大 0.05 質量%であり、燃料油組成物中の (a) 及び (b) から誘導される全金属含量が最大 50 質量 ppm であり、かつ、金属含量をベースとする (a) ／ (b) の質量割合が 1 : 99 ~ 99 : 1 であることを特徴とする燃料油組成物。

【請求項 2】 各アルカリ土類金属が、カルシウム及びマグネシウムからなる群より選ばれる請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】 各アルカリ金属が、リチウム、ナトリウム及びカリウムからなる群より選ばれる請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】 各遷移金属が、鉄、マンガン、銅、セリウム、クロム、コバルト、モリブデン及びチタンからなる群より選ばれる請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 5】 添加剤組成物が、少なくとも 1 種の燃料可溶性又は燃料分散性中性カルシウム化合物及び少なくとも 1 種の燃料可溶性又は燃料分散性中性鉄化合物を含む請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 6】 アルカリ土類金属及びアルカリ金属の燃料可溶性又は燃料分散性中性化合物のそれぞれが、有機酸の塩である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 7】 遷移金属の各化合物が、有機酸の塩、フェロセン又はその誘導体及びマンガンのカルボニル化合物又はその誘導体からなる群より選ばれる請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 8】 有機酸が、カルボン酸又はその無水物、アルコール、フェノール、硫化フェノール、サリチル酸及びスルホン酸からなる群より選ばれる請求項 6 又は 7 に記載の組成物。

【請求項 9】 燃料可溶性又は燃料分散性中性アルカリ土類金属化合物がカ

ルシウムスルホネート又はカルシウムサリチレートである請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 10】 燃料可溶性又は燃料分散性中性アルカリ金属化合物が、ナトリウム又はカリウムのいずれかのスルホネート又はサリチレートである請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 11】 燃料可溶性又は燃料分散性遷移金属化合物が、フェロセンである請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 12】 金属含量をベースとする (a) / (b) の質量割合が、20 : 80～80 : 20、好ましくは 30 : 70～70 : 30 である請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 13】 (a) 及び (b) から誘導される質量での全金属含量が、0.1～50 ppm；好ましくは 0.1～40 ppm；より好ましくは 0.1～30 ppm；有利には 0.1～20 ppm；より有利には 0.5～10 ppm；特には 0.5～9.9 ppm である請求項 1～12 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 14】 中間留出燃料油が、ディーゼル燃料油又はヒーティングオイルである請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 15】 ヒーティングオイル、及びその中に導入された、(a) 少なくとも 1 種の燃料可溶性又は燃料分散性中性アルカリ土類金属化合物及び／又は少なくとも 1 種の燃料可溶性又は燃料分散性中性アルカリ金属化合物及び (b) 少なくとも 1 種の燃料可溶性又は燃料分散性遷移金属化合物を含む添加剤組成物を含むヒーティングオイル組成物であって、燃料油組成物中の硫黄含量が、最大 0.2 質量% であり、ヒーティングオイル組成物中の (a) 及び (b) から誘導される全金属含量が最大 50 質量 ppm であり、かつ、金属含量をベースとする (a) / (b) の質量割合が 1 : 99～99 : 1 であることを特徴とするヒーティングオイル組成物。

【請求項 16】 更なる燃料添加剤が存在する請求項 1～15 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 17】 請求項 1～16 のいずれか 1 項に記載の燃料油組成物を燃料油燃焼デバイスに添加することを含む、該デバイスの運転期間中の粒状物質放

出及び／又は排煙を低減する方法。

【請求項 18】 燃料油燃焼デバイスの運転期間中の粒状物質放出及び／又は排煙を低減するための、請求項 1～16 のいずれか 1 項に記載の燃料油組成物の使用。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

本発明は、燃料油、特に、中間留出燃料油の、改良された性能を有する組成物に関する。

より過酷な要求が、燃料油燃焼デバイス、例えばディーゼルエンジンにおいて、改良された性能について、特に、粒状物質放出及び排煙(smoke)の低減、低減されたエンジン摩耗及び改善された燃料経済性の分野においてなされている。

液体燃料が供給された燃焼器、例えば加熱ユニットは、特に、頻繁な開始一終了プログラムで運転されるとき、又はバーナー部が不適切に保持されるとき、不燃焼又は部分不燃焼物質の放出が生じ易い。エネルギー規制がより厳格なものとなると、そのようなユニットによる放出は最小化される必要がある。

燃料油の性能を改良するための、その油の中における、金属添加剤を含む添加剤の使用がよく知られている。数種の有機金属化合物は、家庭用ヒーティングオイルなどの留出燃料用の有効燃焼改良剤であることが知られている。例えば、US-A-3, 112, 789には、この目的のために、シクロペンタジエニルマンガントリカルボニルを使用することが記載されている。一方、GB-A-1, 090, 289及びUS-A-3, 637, 356には、排煙を低減するためのカルシウム化合物の使用が記載されている。

## 【0002】

EP-B-0 476 196には、(a) 1種又はそれより多くの燃料可溶性マンガンカルボニル化合物；(b) 1種又はそれより多くの燃料可溶性アルカリ又はアルカリ土類金属含有清浄剤；及び(c) 1種又はそれより多くの燃料可溶性無灰分散剤を含む炭化水素燃料用添加剤組成物、並びに、燃料の燃焼の際に生じるすす、排煙及び／又は炭質生成物の低減のための及び炭質生成物の酸性度を低減するためのその使用が記載されている。

カナダ特許第1, 188, 891号には、遷移金属及び／又はアルカリ土類金属の油溶性及び／又は分散性化合物少なくとも1種、及びすすの形成を阻害する、炭化水素の重合及び酸化に対する阻害剤の数種のうちの1種を含む添加剤を記載する。実施例1及び2には、過塩基化(炭酸塩化)バリウムスルホネートが開示されている。

GB-A-2 321 906には、(a) アルカリ金属の化合物；(b) 周期表の2a族金属の化合物；及び(c) 周期表の1b、3b、4b、5b、6b、7b及び8族より選ばれる遷移金属の化合物を含む、燃料油の燃焼期間中の排煙及び粒状物放出を低減するための添加剤が開示されている。

#### 【0003】

GB-A-2 321 906には、(a) カルシウム塩及び(b) カルシウム塩以外のアルカリ及び／又はアルカリ土類金属塩を含む燃料添加剤が開示されている。

WO 96/34074、WO 96/34075及びWO 97/40122には、粒状物の放出を低減するための燃料添加剤が開示されている。

GB-A-2 091 291には、排煙抑制のための、燃料油可溶性又は分散性カルシウム化合物及び燃料油可溶性又は分散性鉄化合物を含むディーゼル燃料油用添加剤が開示されている。

しかしながら、これらの文献には、本発明の組成物が開示されていない。

更に、環境的配慮が、低減された硫黄含量を有する燃料、特に、ディーゼルエンジン中の燃料ポンプにおける多くの問題が生じるディーゼル燃料及びケロセンに対して必要とされる。その問題は、例えば、カムプレート、ローラー、スピンドル及びドライブシャフトにおける摩耗により生じ、また、その問題としては、エンジン寿命の比較的早期段階での突発的ポンプ破損が挙げられる。歴史的に、ディーゼル燃料中における硫黄含量は、欧州では、最大0.2質量%とされていたが、近年、硫黄レベルは、最大0.05質量%まで低減されており、更なる低減が期待される。

#### 【0004】

燃料油、例えばディーゼル燃料油についての性能規格は、より厳格な対象及びより少ない欠点について、正規に考慮(revise)されている。例えば、曇り及び／又は発泡傾向の制御を表示する燃料油組成物が求められている。

従って、環境的及び性能規格における発展に適合する改良された性能を有する燃料油組成物が求められており；これは、特に、中間留出燃料油、例えばディーゼル燃料油及びヒーティングオイルのケースにおいてである。

更に、使用する添加剤のコストを最小化すること、及び、例えば、燃焼の際の

灰堆積物の形成を低減するために、燃料油中に使用される金属の量を低減することが求められている。

### 【0005】

本発明により、この要求が、中間留出燃料油、及びその中に導入された、(i) 少なくとも1種の燃料可溶性又は燃料分散性中性アルカリ土類金属化合物、(ii) 少なくとも1種の燃料可溶性又は燃料分散性中性アルカリ金属化合物、及び(iii) 少なくとも1種の燃料可溶性又は燃料分散性遷移金属化合物からなる群より選ばれる化合物を少なくとも2種又はそれより多く含む添加剤組成物を含む燃料油組成物を提供することにより満たされる。驚くべきことに、そのような燃料油組成物により、成分(i)～(iii)のいずれか1つを含む燃料油組成物よりも優れた性能が提供されることを見い出した。

従って、本発明の第1の態様は、中間留出燃料油、及びその中に導入された、(a) 少なくとも1種の燃料可溶性又は燃料分散性中性アルカリ土類金属化合物及び／又は少なくとも1種の燃料可溶性又は燃料分散性中性アルカリ金属化合物及び(b) 少なくとも1種の燃料可溶性又は燃料分散性遷移金属化合物を含む添加剤組成物を含む燃料油組成物であって、燃料油組成物中の硫黄含量が、最大0.05質量%であり、燃料油組成物中の(a)及び(b)から誘導される全金属含量が最大50質量ppmであり、かつ、金属含量をベースとする(a)／(b)の質量割合が1:99～99:1であることを特徴とする燃料油組成物である。

### 【0006】

本発明の第2の態様は、ヒーティングオイル、及びその中に導入された、(a) 少なくとも1種の燃料可溶性又は燃料分散性中性アルカリ土類金属化合物及び／又は少なくとも1種の燃料可溶性又は燃料分散性中性アルカリ金属化合物及び(b) 少なくとも1種の燃料可溶性又は燃料分散性遷移金属化合物を含む添加剤組成物を含むヒーティングオイル組成物であって、燃料油組成物中の硫黄含量が、最大0.2質量%であり、ヒーティングオイル組成物中の(a)及び(b)から誘導される全金属含量が最大50質量ppmであり、かつ、金属含量をベースとする(a)／(b)の質量割合が1:99～99:1であることを特徴とする

ヒーティングオイル組成物である。

本発明の第3の態様は、第1又は第2の態様に記載の燃料油組成物を燃料油燃焼デバイスに添加することを含む、該デバイスの運転期間中の粒状物質放出及び／又は排煙を低減する方法である。

本発明の第4の態様は、燃料油燃焼デバイスの運転期間中の粒状物質放出を低減するための、第1又は第2の態様に記載の燃料油組成物の使用である。

#### 【0007】

##### 燃料油

原則として、石油、石炭、けつ岩及び／又はタールサンド及びバイオー燃料から誘導される蒸留された又は蒸留可能な液体炭化水素燃料において達成することができる。大抵の場合、少なくともこの環境下で、ベース燃料は、主に、排他的でないとしても、石油から誘導されるであろう。

本発明は、従って、ガソリン、ケロシン、ジェット燃料、航空燃料、ディーゼル燃料、家庭用ヒーティングオイル、軽質循環油、重質循環油、軽質ガス油、重質ガス油、及び一般には、いずれかのエンジン又はバーナー装置における燃焼に適切な液体炭化水素製品に適用可能である。

燃料の分類として、中間留出燃料油は、一般には、約100～約500°C、例えば150～約400°Cで沸騰し、例えば、360°Cより高い比較的高い最終沸点 (ASTM D-86) を有するものである。中間留出物は、温度範囲にわたり沸騰する広い炭化水素を含み、燃料が冷却されたときにワックスとして沈澱するn-アルカンが含まれる。それらは、種々の%の燃料、例えば10～90%が蒸発する温度により特徴付けることができ、それは、数容量%の初期燃料が蒸留される暫定温度である。約90%及び20%の間の差が有意であり得る。それらは、また、流動点、疊り点及びCFPP点、及びそれらの初期沸点 (IBP) 及び最終沸点 (FBP) により特徴付けされる。石油燃料油は、常圧蒸留物又は減圧蒸留物、又は分解ガスオイル、又はストレートラン及び熱的及び／又は触媒的に分解された蒸留物の任意割合でのブレンドを含んでいてもよい。最も一般的な中間留出燃料は、ジェット燃料、ディーゼル燃料及びヒーティングオイルである。

#### 【0008】

ヒーティングオイルは、ストレート常圧蒸留物であってもよく、又はそれは、最小量、例えば35質量%までの減圧ガスオイル又は分解ガスオイル又はその両方を含んでいてもよい。ヒーティングオイルは、一次蒸留物(virgin distillate)、例えばガスオイル、ナフサ等、及び分解蒸留物、例えば触媒回路ストック(catalytic cycle shock)のブレンドからなっていてもよい。

ディーゼル燃料についての代表的な規格は、最小38°Cの引火点及び282~380°Cの90%蒸留点(ASTM規格D-396及びD-975を参照)を含む。

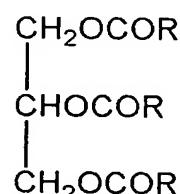
燃料油は、また、動物又は植物油、又は動物又は植物油との組み合わせでの上述したような鉱油であってもよい。動物又は植物源由来の燃料は、バイオ燃料として知られており、燃焼の際の環境へのダメージがより少ないとされており、また、継続源(renewable source)から得られる。燃焼の際、等量の石油蒸留燃料、例えばディーゼル燃料により形成されるものより一層少ない二酸化炭素が形成されること、及び二酸化硫黄はほとんど形成されないことが報告されている。植物油、例えばナタネ油の誘導体の数種、例えば一価アルコールでのけん化及び再エステル化により得られるものは、ディーゼル燃料の代替品として使用することができる。近年、ナタネ油エステル、例えばナタネ油メチルエステル(R EM)と石油蒸留燃料との、例えば10:90の容量割合での混合物が、近い将来商業的に利用可能であると思われることが報告されている。

#### 【0009】

従って、バイオ燃料は、植物又は動物油又はそれらの誘導体、特に、脂肪酸及び/又は脂肪酸エステルを含む油である。植物油は、主に、モノカルボン酸のトリグリセリド、例えば10~25個の炭素原子を含む酸であり、以下の式により記載することができる:

#### 【0010】

#### 【化1】



## 【0011】

(式中、Rは、飽和又は不飽和であってもよい、10~25個の炭素原子を有する脂肪族基である)。

一般に、そのようなオイルは、多くの酸を有するグリセリドを含み、その数及び種類は、オイルの植物源に従って変動する。

オイルの例は、ナタネ油、コエンドロ油、大豆油、綿実油、ひまわり油、ヒマシ油、オリーブ油、ピーナッツ油、トウモロコシ油、扁桃油、パーム核油、ヤシ油、カラシナ種子油(mustard seed oil)、牛脂及び魚油である。グリセロールで部分的にエステル化された脂肪酸の混合物であるナタネ油が好ましいが、それが、多量に入手可能であること、及びナタネの圧搾による単純な方法で得ることができるからである。

それらの誘導体の例は、植物又は動物油のアルキルエステル、例えばメチルエステルである。そのようなエステルは、エステル交換により製造することができる。

## 【0012】

脂肪酸の低級アルキルエステルのように、例えば商業的混合物としての次のものを考慮することができる：50~150、特には90~125のヨウ素価を有する、12~22個の炭素原子を有する脂肪酸、例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、パルミトレイン酸、ステアリン酸、オレイン酸、エライジン酸、ペトロセリン酸(petroselic acid)、リシノール酸、エライオステアリン酸(elaeostearic acid)、リノール酸、リノレン酸、エイコサン酸、ガドレイン酸、ドコサン酸又はエルカ酸のエチル、プロピル、ブチル及び特にはメチルエステル。特に有利な特性を有する混合物は、主に、即ち、少なくとも50質量%で、16~22個の炭素原子及び1、2又は3個の二重結合を有する脂肪酸のメチルエステルを含むものである。好ましい脂肪酸の低級アルキルエステルは、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸及びエルカ酸のメチルエステルである。

上記種の商業的混合物は、例えば、低級脂肪族アルコールでのエステル交換による天然脂肪及び油の開裂及びエステル化により得られる。脂肪酸の低級アルキルの製造については、高ヨウ素価の脂肪及び油、例えば、ひまわり油、ナタネ油

、コエンドロ油、ヒマシ油、大豆油、綿実油、ピーナッツ油又は牛脂等から出発するのが有利である。新しい各種ナタネ油をベースとする脂肪酸の低級アルキルエステルで、その脂肪酸成分の80質量%より多くが、18個の炭素原子を有する不飽和脂肪酸から誘導されたものであるものが好ましい。

#### 【0013】

好ましくは、バイオ燃料は、中間留出燃料油の質量をベースとして、50質量%まで、より好ましくは10質量%まで、特には5質量%までの量で存在する。

燃料油組成物、例えば、ディーゼル燃料油は、一般に、燃料油組成物の質量をベースとして、0.2質量%又はそれより多くの硫黄レベル (ASTM D2622-94に従ったX線蛍光により測定) を有する。好ましくは、燃料油組成物中の硫黄含量は、最大0.1質量%；より好ましくは最大0.05質量%；有利には最大0.04質量%；より有利には最大0.03質量%；特には最大0.02質量%；例えば0.01質量%未満である。更に低い硫黄レベル、例えば75質量p.p.m又はそれ未満、50p.p.m又はそれ未満、又は25p.p.m又はそれ未満の燃料油組成物もまた、本発明の範囲内である。

典型的には、本発明のヒーティングオイル組成物は、ヒーティングオイル組成物の質量をベースとして硫黄含量が最大0.2質量% (ASTM D2622-94に従ったX線蛍光により測定) である。好ましくは、ヒーティングオイル組成物中の硫黄含量は、最大0.1質量%；より好ましくは最大0.05質量%；有利には最大0.04質量%である。

#### 【0014】

従来技術においては、中間留出燃料の硫黄濃度を低減する方法が知られているが、そのような方法は、溶剤抽出、硫酸処理及び水素脱硫化を含む。

そのような低硫黄レベルを有する燃料油は、粒状物質の放出が低減される傾向にもかかわらず、本発明の添加剤組成物に対して良好な応答を示す。

本件明細書において使用する炭化水素中間留出燃料油は、エーテル及び／又はアルコールを実質的に含まない、好ましくは全く含まない中間留出燃料油を意味する。本件明細書において使用する、燃料油中におけるエーテル及び／又はアルコールについての用語‘実質的に含まない’とは、中間留出燃料油の質量をベ

スとして20質量%まで、この10質量%まで、より好ましくは5質量%までの量を意味する。

好ましくは、燃料油は、中間留出燃料、例えば、炭化水素中間留出燃料油；より好ましくは、燃料油はディーゼル燃料油又はヒーティングオイルである。

### 【0015】

#### 燃焼デバイス

本発明の全ての態様において、燃料油組成物は、圧縮点火メカニズムにより運転される燃焼デバイス、及び非圧縮メカニズムにより運転されるものにおいて使用することができる。

圧縮点火メカニズムにより運転される燃焼デバイスの例は、パワーモービルベヒクルに使用される内燃エンジンである。一方、非圧縮燃焼デバイスの例は、固定バーナーである。

### 【0016】

#### 中性アルカリ土類金属及び中性アルカリ金属化合物

本発明の中性アルカリ土類金属及び中性アルカリ金属化合物のタイプは、本発明の添加剤組成物（遷移金属化合物を含む）を構成する成分の組み合せが、燃料油中において可溶性又は分散性であり、その中においては、それが使用される濃度でそれが使用されるべきであるという条件下で、重要ではない。

本発明の全ての態様において、本発明において特に適切なアルカリ土類金属は、カルシウム及びマグネシウムからなる群より選ばれる。好ましくは、アルカリ土類金属化合物は、カルシウム化合物である。

本発明の全ての態様において、本発明において特に適切なアルカリ金属は、リチウム、ナトリウム及びカリウムからなる群より選ばれる。好ましくは、アルカリ金属化合物は、ナトリウム又はカリウム化合物、より好ましくはナトリウム化合物である。

### 【0017】

好ましくは、中性アルカリ土類金属及び中性アルカリ金属化合物は、有機酸の塩である。有機酸の例としては、カルボン酸及びその無水物、フェノール、硫化フェノール、サリチル酸及びその無水物、アルコール、ジヒドロカルビルジチオ

カルバミン酸、ジヒドロカルビルジチオリン酸、ジチドロカルビルホスホン酸、ジヒドロカルビルチオホスホン酸及びスルホン酸を挙げることができる。

本件明細書において使用する用語‘中性’は、金属化合物、好ましくは、化学量論的に及び主に中性性質である、即ち、金属のほとんどが有機アニオンと結合している有機酸の金属塩を意味する。完全に中性である金属化合物について、金属カチオンの全モル数／金属と結合する有機アニオンの全モル数は、化学量論的であろう。例えば、カルシウムカチオン1モルに対して、スルホネートアニオン2モルが存在すべきである。

本発明の金属塩は、主に中性の塩を含み、そこでは、少量の非有機アニオン、例えばカーボネート及び／又は水酸化物アニオンが存在していてもよいが、それらの存在が金属塩の主な中性性質を変更しないことを条件とする。

#### 【0018】

従って、本発明の金属塩は、好ましくは2未満、より好ましくは1.95未満、特には1.9未満、有利には1.8未満、より特には1.6未満、例えば1.5未満、例えば1.4未満又は1.35未満の金属比を有する。金属比は、好ましくは少なくとも約1.0である。本件明細書において使用する金属比とは、全金属／有機アニオンに結合する金属の比である。2未満の金属比を有する金属塩は、有機アニオンと結合する金属を50%より多く有する。

金属比は、a) 中性金属塩中における全量を測定すること；及びその後b) 有機へ結合する金属の量を測定することにより計算することができる。

全金属含量を測定するのに適する方法は、当該技術分野においてよく知られており、X線蛍光及び原子吸光分光測定を含む。

#### 【0019】

有機酸と結合する金属の量を測定するのに適切な方法は、異なる塩基性成分（例えば、カルボン酸金属塩及び有機酸の金属塩）の相対的割合を測定するための金属塩の電位差酸滴定；公知の量の金属塩の加水分解及びその後の、有機酸の等モルを測定するための有機酸の電位差塩基滴定；及びCO<sub>2</sub>含量を測定することによる非有機アニオン、例えばカーボネートの測定を含む。

スルホン酸金属塩の場合に、ASTM D3712を使用して、スルホネートに結合する

金属を測定することができる。

組成物が、1種又はそれより多くの中性金属塩及び1種又はそれより多くの共添加剤を含む場合、中性金属塩を、透析技術により共添加剤から分離することができ、その後、中性金属塩を上述したように分析して金属比を測定することができる。適切な透析技術における背景事情は、Amos, R. 及びAlbaugh, E. W. の"Chromatography in Petroleum Analysis", Altget, K. H. 及びGouw, T. H. 編, 417-421頁, Marcel Dekker Inc., New York and Basel, 1979に記載されている。

#### 【0020】

有機酸の具体例としては、界面活性剤分子、例えば、その例は、ヒドロカルビルスルホン酸、ヒドロカルビル置換フェノール、ヒドロカルビル置換硫化フェノール、ヒドロカルビル置換サリチル酸、ジヒドロカルビルジチオカルバミン酸、ジヒドロカルビルジチオリン酸、及び脂肪族及び芳香族カルボン酸が挙げられる。

---

本発明の中性金属塩は、1種の界面活性剤の塩又は1種より多くの界面活性剤の塩であってもよい。好ましくは、それらは、1種の界面活性剤の塩である。

#### 【0021】

本発明のこの態様に従って使用するスルホン酸は、典型的には、ヒドロカルビル置換された、特にはアルキル置換された芳香族炭化水素、例えば、蒸留又は抽出による石油の分留により得られたものスルホン化により又は芳香族炭化水素のアルキル化により得られる。例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、ビフェニル又はそれらのハロゲン誘導体、例えばクロロベンゼン、クロロトルエン又はクロロナフタレンをアルキル化することにより得られるものが挙げられる。芳香族炭化水素のアルキル化は、触媒の存在下において、約3～100個より多くの炭素原子を有するアルキル化剤、例えば、ハロパラフィン、パラフィンの脱水素化により得ることができるオレフィン、及びポリオレフィン、例えば、エチレン、プロピレン及び/又はブテンのポリマーを用いて行うことができる。アルキルアリールスルホン酸は、通常、約22～約100個又はそれより多くの炭素原子を含み；好ましくは、アルキルアリースルホン酸は、少なくとも26個の炭素原子、特には少なくとも28個、例えば少なくとも30個の炭素

原子を含む。スルホン酸は、芳香族成分上において1つより多くのアルキル基により置換されていてもよく、例えば、それらは、ジアルキルアリールスルホン酸であってもよい。アルキル基は、好ましくは、アルキル基が得られる源に依存して、36～40又は24の平均炭素数で、約16～約80個の炭素原子を含む。好ましくは、スルホン酸は、350又はそれより多く、より好ましくは400又はそれより多く、特には500又はそれより多く、例えば600又はそれより多くの数平均分子量を有する。数平均分子量は、ASTM D3712により測定することができる。

### 【0022】

これらのアルキルフェノールスルホン酸を中和してスルホネートを得る際、炭化水素溶剤及び／又は希釈オイル及び促進剤を反応混合物中に含ませることができる。

本発明に使用することができる他のタイプのスルホン酸は、アルキルフェノールスルホン酸を含む。そのようなスルホン酸は、硫化されていてもよい。アルキルフェノールスルホン酸中における好ましい置換基は、以下のフェノールに関する記載におけるRにより表される置換基である。

本発明での使用に適するスルホン酸としては、また、アルキルスルホン酸が挙げられる。そのような化合物においては、スルホン酸は、適切には、22～100個、有利には25～80個、特には30～60個の炭素原子を含む。

好ましくは、スルホン酸は、ヒドロカルビル置換芳香族スルホン酸、より好ましくはアルキルアリールスルホン酸である。

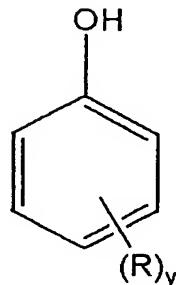
### 【0023】

本発明において使用するフェノールは、未硫化のものであってもよいが、好ましくは硫化されたものである。更に、本件明細書において使用する用語“フェノール”としては、1つより多くのヒドロキシル基（例えばアルキルカテコール）又は縮合芳香族環を含むフェノール、及び化学反応により改質されたフェノール、例えば、アルキレン結合フェノール及びマンニッヒ塩基縮合フェノール；及びサリゲニンタイプのフェノール（塩基性条件下でのフェノール及びアルデヒドの反応により得られる）が挙げられる。

本発明の中性カルシウム及び／又はマグネシウム塩が誘導され得る好ましくはフェノールは、次式を有する：

【0024】

【化2】



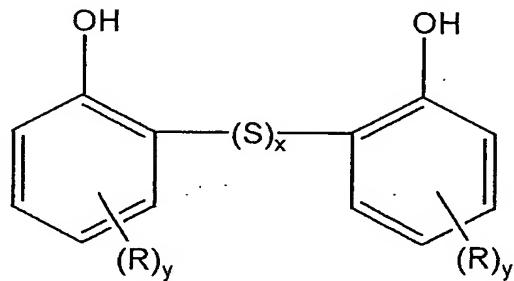
【0025】

(式中、Rは、ヒドロカルビル基を表し、yは1～4を表し、yが1より高い場合、ヒドロカルビル基は同一であっても異なっていてもよい)。

フェノールは、硫化形態で使用されることが多い。硫化ヒドロカルビルフェノールは、典型的には、以下の式により表すことができる：

【0026】

【化3】



【0027】

(式中、xは1～4の整数を表し、あるケースにおいては、2つより多くのフェノール分子が(S)結合により結合していてもよく、ここで、Sは硫黄原子を表す)。

上記式において、Rにより表されるヒドロカルビル基は、有利には、5～10個、好ましくは5～40個、特には9～12個の炭素原子を含むアルキル基であり、R基中における平均炭素数は、オイル中において十分に可溶性又は分散性であることを確実なものとするために少なくとも約9である。好ましいアルキル

基は、ノニル（例えばトリプロピレン）基又はドデシル（例えばテトラプロピレン）基である。

以下の記載においては、ヒドロカルビル置換フェノールは、便宜上、アルキルフェノールとして記載する。

### 【0028】

硫化フェノール又はフェナートを製造する際に有用な硫化剤は、 $- (S)_x -$ 結合基（式中  $x$  は一般に 1 ～ 約 4 である）をアルキルフェノールモノマー基間に導入する化合物又は元素であってもよい。従って、反応は、硫黄元素又はそのハロゲン化物、例えば、二塩化硫黄、又はより好ましくは一塩化硫黄を用いて行うことができる。硫黄元素を用いる場合、硫化反応は、アルキルフェノール化合物を 50 ～ 250°C、及び好ましくは少なくとも 100°C で加熱することにより行うことができる。硫黄元素の使用により、典型的には、上述したような、結合基  $- (S)_x -$  の混合物が生じるであろう。ハロゲン化硫黄を使用する場合、硫化反応は、アルキルフェノールを  $-10 \sim -120^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは少なくとも  $-60^{\circ}\text{C}$  で処理することにより行うことができる。反応は、適切な希釈剤の存在下で行うことができる。希釀剤は、有利には、実質的に不活性な有機希釀剤、例えば、鉱油又はアルカンを含む。いずれにせよ、反応は、実質的な反応が起こるような十分な時間行われる。一般には、0.1 ～ 5 モルのアルキルフェノール材料を硫化剤の等量あたりに用いるのが好ましい。

### 【0029】

硫黄元素を硫化剤として用いる場合、塩基性触媒、例えば、水酸化ナトリウム又は有機アミン、好ましくは複素環式アミン（例えばモルホリン）を使用するのが望ましいかもしれない。

硫化方法の詳細は、当該技術分野における当業者によく知られており、例えば、US-A-4, 228, 022 及び US-A-4, 309, 293 に記載されている。

上述したように、本件明細書において使用する用語“フェノール”としては、例えば、アルデヒドを使用する化学反応により改質されたフェノール、及びマンニッヒ塩基縮合フェノールが挙げられる。

本発明において使用するフェノールが改質され得るアルデヒドとしては、例え

ば、ホルムアルデヒド、プロピオンアルデヒド及びブチルアルデヒドが挙げられる。好ましいアルデヒドはホルムアルデヒドである。本発明での使用に適切なアルデヒド改質フェノールは、例えば、US-A-5, 259, 967に記載されている。

マンニッヒ塩基縮合フェノールは、フェノール、アルデヒド及びアミンの反応により製造することができる。適切なマンニッヒ塩基縮合フェノールの例は、GB-A-2 121 432に記載されている。

### 【0030】

一般に、フェノールは、上記以外の置換基を含んでいてもよい。そのような置換基の例は、メトキシ基及びハロゲン原子である。

本発明において使用するサリチル酸は、未硫化のものであっても又は硫化されたものであってもよく、また、化学的に改質されていても及び／又は例えば上記でフェノールに関連して記載したように更なる置換基を含んでいてもよい。フェノールについてのものと類似の方法を、ヒドロカルビル置換サリチル酸を硫化するためにすることができ、それは、当該技術分野における当業者によく知られている。サリチル酸は、典型的には、フェノキシドのカルボキシル化により、コルベーシュミット方法により製造され、そのケースにおいては、一般に、未カルボキシル化フェノールとの混合物（通常は希釀剤中）で得られるであろう。

本発明の中性カルシウム及び／又はマグネシウム塩が誘導され得る油溶性サリチル酸中において好ましい置換基は、フェノールに関し上述した記載におけるRにより表される置換基である。アルキル置換サリチル酸において、アルキル基は、有利には、5～100個、好ましくは9～30個、特には14～20個の炭素原子を含む。

### 【0031】

使用することができるアルコールは、モノ及びポリオールである。アルコールは、好ましくは、適切な油溶性又は分散性をその金属塩に提供するのに十分な炭素原子数を有する。好ましいアルコールは、少なくとも4個の炭素原子を有し、その例は、tert-ブチルアルコールである。

本発明において使用することができるカルボン酸としては、モノ及びジカルボン酸が挙げられる。好ましいカルボン酸は、8～30個の炭素原子、特に8～2

4個の炭素原子を有するものである。（本件明細書においてカルボン酸中における炭素数を示す場合、カルボキシル基中における炭素原子がその数に含まれるものとする）。モノカルボン酸の例は、イソオクタン酸、ステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸及びベヘン酸である。所望なら、イソオクタン酸は、商品名“セカノイック (Cekanoic)”の下にExxon Chemicalにより販売されているC8酸アイソマーの混合物の形態で使用することができる。他の適切な酸は、カルボキシル基を分離する2又はそれより多くの炭素原子を有するジカルボン酸及び $\alpha$ 炭素原子での三級置換(tertiary substitution)を有するものである。更に、35個より多く、例えば36～100個の炭素原子を有するジカルボン酸がまた適切である。不飽和カルボン酸は硫化されていてもよい。

### 【0032】

カルボン酸の具体例としては、アルキル及びアルケニルコハク酸及びその無水物が挙げられる。ナフテン酸及びそのヒドロカルビル誘導体等の芳香族カルボン酸が適用可能である。

GB-A-2, 248, 068に記載された有機酸が本件明細書に含まれるものとする。

1つより多くのタイプの界面活性剤が金属塩中に存在する場合、あるタイプの界面活性剤の他のタイプのものに対する割合は、金属の中性特性が変更されないことを条件として厳格なものではない。

単一タイプの界面活性剤が同一タイプの界面活性剤の混合物を含み得ることが当該技術分野の当業者には明らかであろう。例えば、スルホン酸界面活性剤は、変動分子量を有するスルホン酸の混合物を含んでいてもよい。そのような界面活性剤組成物は、1つのタイプの界面活性剤として認識される。

本件明細書において使用する用語“ヒドロカルビル”は、分子の残部(rest)に直接結合する炭素原子を有し、かつ、炭化水素又は主に炭化水素特性を有する基を意味する。例としては、脂肪族（例えばアルキル又はアルケニル）、脂環式（例えばシクロアルキル又はシクロアルケニル）、芳香族、及び脂環式置換芳香族、及び芳香族置換脂肪族及び脂環式基を含む炭化水素基が挙げられる。脂肪族基は、有利には、飽和のものである。これらの基は、非炭化水素基を含んでいてもよいが、それらの存在が、基の主な炭化水素特性を変更しないことを条件とする。

。例としては、ケト、ハロ、ヒドロキシ、ニトロ、シアノ、アルコキシ及びアシルが挙げられる。ヒドロカルビル基が置換される場合、单一（モノ）置換基が好ましい。

### 【0033】

置換ヒドロカルビル基の例としては、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル、4-ヒドロキシブチル、2-ケトプロピル、エトキシエチル、及びプロポキシプロピルが挙げられる。基は、また、あるいはまた、他の炭素原子からなる鎖又は環中に炭素原子以外の原子を含んでいてもよい。適切なヘテロ原子としては、例えば、窒素、硫黄、及び好ましくは酸素が挙げられる。

本発明の全ての態様において、中性アルカリ土類金属塩化合物及び中性アルカリ金属化合物の、ASTM D2896に従って測定される全塩基数（TBN）は、最大100、好ましくは最大80、より好ましくは最大70、有利には最大60、例えば50未満である。

本発明の全ての態様において、好ましい中性アルカリ土類金属化合物は、カルシウムスルホネート又はカルシウムサリチレートであり；特に好ましくはカルシウムスルホネートである。

本発明の全ての態様において、好ましい中性アルカリ金属化合物は、ナトリウムスルホネート、ナトリウムサリチレート、カリウムスルホネート及びカリウムサリチレートからなる群より選ばれる。

### 【0034】

#### 遷移金属化合物

本発明の遷移金属化合物のタイプは重要ではないが、本発明の添加剤組成物（第1又は第2の態様において記載したようなもの）を構成する成分の組み合せが、それが使用される濃度でそれが使用される燃料油において可溶性又は分散性であることを条件とする。

本発明の全ての態様において、遷移金属は、好ましくは、鉄、マンガン、銅、モリブデン、セリウム、クロム、コバルト、ニッケル、亜鉛、バナジウム及びチタンからなる群より選ばれ；より好ましくは遷移金属は鉄である。

遷移金属の化合物は、好ましくは、遷移金属の有機酸塩；フェロセン（Fe[

$C_5H_5]_2$ ）又はその誘導体；及びマンガンのカルボニル化合物又はその誘導体から選ばれる。

遷移金属に対して適切な有機酸は、中性アルカリ土類金属及びアルカリ金属について上述したものと同一のものであってもよい。有機酸の好ましい遷移金属化合物の具体例は、ナフテン酸鉄、オレイン酸鉄、ナフテン酸銅、オレイン酸銅、ジチオカルバミン酸銅、ジチオリン酸銅、ジチオリン酸亜鉛、ジチオカルバミン酸亜鉛、ジチオカルバミン酸モリブデン、ジチオリン酸モリブデン、ナフテン酸コバルト、オレイン酸コバルト、オレイン酸ニッケル、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸マンガン及びオレイン酸マンガンである。また、適切なものは、鉄、銅、コバルト、ニッケル及びマンガンのアルケニル及びアルキルコハク酸塩である。

### 【0035】

遷移金属化合物の他の例は、 $\pi$ -結合環化合物（その環中の炭素原子数は、2～8であってもよい）、例えば、 $[C_5H_5]$ 、 $[C_6H_6]$ 、 $[C_8H_8]$ である。例は、ジベンゼンクロム及びジシクロペントジエニルマンガンである。ハロゲン、CO、RNC及び $R_3P$ （式中、Rはヒドロカルビル基であり、1つより多くのR基が存在する場合それは同一であっても異なっていてもよい）等の他のリガンド及び1つの $\pi$ -結合環を有する遷移金属化合物は、また、本発明の範囲内にある。 $\pi$ -結合環は、ヘテロ環、例えば、 $[C_4H_4N]$ 、 $[C_4H_4P]$ 、 $[C_4H_4S]$ であってもよい。

鉄化合物の例としては、第I I 鉄及び第I I I 鉄、及びフェロセンの誘導体、例えば、ビス（アルキル置換シクロペントジエニル）鉄化合物、例えば、ビス（メチルシクロペントジエニル）鉄が挙げられる。シクロペントジエニル鉄カルボニル化合物、例えば $[C_5H_5]Fe(CO)_3$ 及び $[C_5H_5]Fe(CO)_2Cl$ ； $[C_5H_5][C_4H_4N]Fe$ ；及び $[C_5H_5][C_4H_4P]Fe$ 等の化合物が本発明において適切である。

### 【0036】

マンガン化合物及びその誘導体の例としては、EP-A-0,476,196に記載されたものが挙げられ、この文献は本件明細書に組み込まれるものとする。具体例は、シ

クロペントジエニルマンガンカルボニル化合物、例えば、シクロペントジエニルマンガントリカルボニル及びメチルシクロペントジエニルマンガントリカルボニルである。

本発明の態様において、燃料油組成物は、マンガン化合物を含まない。

本発明の全ての態様において、燃料可溶性又は燃料分散性遷移金属化合物は、好ましくは、フェロセンである。

2種又はそれより多くの金属化合物が、金属化合物のカテゴリーのいずれか1つ、即ち、(i) 中性アルカリ土類金属化合物、(ii) 中性アルカリ金属化合物及び(iii) 遷移金属化合物からの添加剤組成物中に存在する場合、化合物は、カテゴリーの範囲内で同一又は異なる金属を有していてもよい。

### 【0037】

#### 濃度及び割合

本発明の全ての態様において、燃料油組成物中における各中性アルカリ土類金属化合物及び／又は各中性アルカリ金属化合物から誘導される、質量での全金属量は、最大25 ppmであり；好ましくは、全金属量は、最大20 ppm、より好ましくは最大15 ppm；有利には最大10 ppm；特には最大7 ppm、例えば最大5 ppm、例えば0.1～3 ppm又は0.5～3 ppmである。

本発明の全ての態様において、燃料油組成物中における、各遷移金属化合物から誘導される、質量での全金属量は、最大25 ppmであり；好ましくは、全金属量は、最大20 ppm、より好ましくは最大15 ppm；有利には最大10 ppm；特には最大7 ppm、例えば最大5 ppm、例えば0.1～3 ppm又は0.5～3 ppmである。

### 【0038】

従って、本発明の全ての態様において、燃料油組成物中における、中性アルカリ土類金属化合物及び／又は中性アルカリ金属化合物及び遷移金属化合物から誘導される、質量での全金属量は、好ましくは0.1～50 ppm；好ましくは0.1～40 ppm；より好ましくは0.1～30 ppm；有利には0.1～20 ppm；より有利には0.5～10 ppm；特には0.5～9 ppm；例えば0.5～8 ppmである。また、有利であるのは、燃料油組成物中における、中性

アルカリ土類金属化合物及び／又は中性アルカリ金属化合物及び遷移金属化合物から誘導される、質量での全金属量が、0.5～7 ppm、好ましくは0.75～6 ppm、有利には1～5 ppm、例えば1～4 ppmである燃料油組成物である。

### 【0039】

燃料油組成物中におけるアルカリ土類金属の量は、原子吸収により測定され；燃料油組成物中におけるアルカリ金属の量は、原子吸収により測定され；また、燃料油組成物中における遷移金属の量は、原子吸収により測定される。

本発明の驚くべき特徴は、少量の金属を燃料油中に用いて、燃料油の改善された特性を達成することができるることである。

本発明の全ての態様において、金属含量をベースとする、(a) 中性アルカリ土類金属化合物及び／又は中性アルカリ金属化合物の (b) 遷移金属化合物に対する質量割合は、好ましくは10：90～90：10、より好ましくは20：80～80：20、有利には30：70～70：30、例えば40：60～60：40、より有利には50：50～95：5、特には60：40～95：5、より特には70：30～95：5、例えば80：20～95：5、例えば80：20～90：10である。

(a)／(b)の特定の割合により、改善された性能が提供されること、及び(a)から誘導される金属の高割合が好ましいことを見い出した。

### 【0040】

本発明の金属化合物を含む添加剤組成物又は濃縮物は、キャリヤ液体との混合物の状態（例えば溶液又は分散体として）にあってもよい。そのような濃縮物は、金属化合物を、留出燃料油等のバルク燃料油中に導入するための手段として有利であり、その導入は、当該技術分野において知られている方法により行うことができる。濃縮物は、また、必要とされるような他の燃料添加剤を含んでいてもよく、活性成分をベースとして、好ましくは1～75質量%、より好ましくは2～60質量%、最も好ましくは5～50質量%の添加剤を、好ましくはキャリヤ液体中の溶液中に含む。キャリヤ液体の例は、炭化水素溶剤、例えば、石油フラクション、例えば、ナフサ、ケロシン、潤滑油、ディーゼル燃料油及びヒーター

オイル；芳香族炭化水素、例えば、芳香族フラクション、例えば、商品名ソルベッソ(SOLVESSO)<sup>1</sup>の下に販売されているもの；及びパラフィン系炭化水素、例えば、ヘキサン及びペンタン及びイソパラフィンを含む有機溶剤である。当然、キヤリヤ液体は、添加剤及び燃料油に対する相溶性を有するものを選ばなければならない。

#### 【0041】

本発明の金属化合物は、他の方法、例えば当該技術分野において知られたものによりバルク燃料油中に導入することができる。共添加剤が必要とされる場合、それらは、バルク燃料油中に、本発明の金属化合物と同時に又は異なる時に導入することができる。

従って、本発明により、また、第1又は2の態様に記載の燃料油組成物を製造する方法が提供され、そこでは、第1又は2の態様に記載の添加剤組成物が、好ましくはブレンド又は混合物により、燃料油中に導入され、又は本発明の金属化合物が、好ましくはブレンド又は混合物により、燃料油中に同時に又は連続的に導入される。

#### 【0042】

##### 共添加剤

本発明の金属化合物、例えば、次に記載のものは、1種又はそれより多くの共添加剤、例えば当該技術分野において知られているものとの混合で使用することができる：低温流動性改良剤、ワックス沈降防止剤、清浄剤、分散剤、酸化防止剤、腐食抑制剤、曇り防止剤、解乳化剤、金属不活性化剤、消泡剤、セタン価改良剤、補助溶剤、パッケージ適合化剤、他の潤滑性添加剤及び帶電防止剤。

相互作用が、本発明の2種又はそれより多くの金属化合物が燃料油又は添加剤組成物に添加された後のそれらの間において、例えば、2種の異なる中性アルカリ土類金属化合物間において又は中性アルカリ土類金属化合物と中性アルカリ金属との間において又は中性アルカリ土類金属化合物と遷移金属化合物との間において又は中性アルカリ土類金属化合物、中性アルカリ金属化合物と遷移金属化合物との間において生じ得ることが理解されるであろう。相互作用は、混合工程又はその後に組成物が付される条件（その組成物の使用環境下を含む）のいずれか

において生じ得る。相互作用は、また、更なる補助添加剤が本発明の組成物又は燃料油の成分を有するものに添加されるときに生じるかもしれない。そのような相互作用には、金属化合物の化学的構造を変更する相互作用が含まれてもよい。従って、例えば、本発明の組成物は、金属化合物間において相互作用が生じる組成物、及び燃料油中に混合された成分間において相互作用が生じない組成物が含まれる。

#### 【0043】

本件明細書において使用する用語“含む”は、上記特性、整数、工程又は成分の存在を特定するために使用するが、1又はそれより多くの他の特性、整数、工程又はそれらの群の存在又は追加を排除するものではない。

本件明細書において金属化合物に関連して使用する用語“燃料可溶性”又は“燃料分散性”は、全ての割合での燃料油中における可溶性、分散性、混和性又は懸濁可能性を意味するものではない。しかしながら、それらは、本発明の金属化合物が、例えば、燃料油組成物が使用される環境下においてそれらの意図される作用を発揮するのに十分な程度で燃料油中に可溶性又は安定分散性であることを意味する。更に、他の添加剤、例えば上述したもの等の更なる導入は、本発明の金属化合物の燃料可溶性又は分散性に影響を及ぼし得る。

中性アルカリ土類金属化合物と遷移金属化合物の特定の組み合せ、特には、中性カルシウム化合物と鉄化合物が、ディーゼル燃料油又はヒーティングオイル中において効果的であることを見い出した。好ましくは、中性カルシウム化合物は、カルシウムスルホネートであり、好ましくは、ASTM D2896で測定した全塩基数(TBN)が、最大50、より好ましくは最大30、例えば最大20であり；鉄化合物は、好ましくは、フェロセンである。

#### 【0044】

本発明の利点は、例えば、粒状物質及び／又は発煙及び潤滑性の点における効果的な性能を達成しながら、燃料油中における高価な纖維化合物の使用を最小化することができる点にある。

粒状物質の放出は、燃料油の改善された燃焼（それは、本発明の金属化合物により促進される）、及び／又は粒子トラップ等での排ガスの後処理技術により低

減され得る。しかしながら、粒子トラップ方法の欠点は、堆積したすすをバーンオフ(burn-off)して許容可能な限度内でバックプレッシャーを維持するためのトラップの周期的再生(regeneration)の必要性である。この手順によりシステムが硬化となり、制御困難となりかつトラップの耐久性が低減する。トラップを再生する際の主な問題は、ディーゼルエンジンの低排ガス温度に関連する。ディーゼルのすすの酸化には、達成困難な約600°Cの温度が要求される。すすの点火温度を低減するための有機金属添加剤の使用がB. Krutzsch及びG. WenningerによるSAE paper 922188に記載されている。興味深いことに、本発明の金属化合物は、粒状物質のトラップの再生可能性を改善するのに有用であり得る。多くのタイプの粒状物トラップは、当該技術分野における当業者に知られており、“分解壁”及び“ディープベッド”セラミックタイプ及び焼結金属タイプを含むが、これらに限定される訳ではない。

#### 【0045】

従って、本発明により、また、燃料油燃焼デバイスの粒状物トラップの再生能を改善することによる粒状物質の放出を低減する方法が提供され、その方法は、トラップに対して直接的に、第1の態様に記載の添加剤組成物を供給すること、及び／又は燃料油燃焼デバイスに、第1の態様に記載の燃料油組成物を添加することを含む。

同様に、燃料油燃焼デバイスの粒状物トラップの再性能を改善することによる粒状物質の放出を低減するための第1の態様に記載の燃料油組成物、又は第1の態様に記載の添加剤組成物の使用が本件明細書に開示される。

更に、本発明により、排気システムの粒子トラップを備え、場合により燃料添加剤ディスペンサーを備えていてもよいディーゼルエンジンにより動力供給がなされる装置を運転する方法が提供され、その方法は、ディーゼルエンジンに、第1の態様に記載の燃料油組成物を供給すること、又は燃料ディスペンサーが存在する場合には、該ディスペンサー中に第1の態様に記載の燃料添加剤組成物を保持し、かつ、ディーゼルエンジンの運転の間、該添加剤組成物とディーゼル燃料とをブレンドすることを含む。

#### 【0046】

他の態様において、本発明により、燃料油の燃焼を改善する及び／又は燃料油の燃焼又は熱分解により誘導される炭素系生成物の酸化を改善するための方法が提供され、その方法は、その燃焼又は熱分解前に燃料油へ第1又は2の態様に記載の添加剤組成物を添加することを含む。

更なる態様において、本発明により、燃料油の燃焼を改善するための及び／又は燃料油の燃焼又は熱分解により誘導される炭素系生成物の酸化を改善するための、燃料油中における、第1又は第2の態様に記載の添加剤組成物の使用が提供される。

燃料油組成物中における全金属が、金属をベースとする質量で、最大50 ppm、例えば2～50 ppmであるような量で本発明の金属化合物を用いて処理することは、HFRR（高周波往復リグ）試験等の試験において測定される燃料潤滑性を改善するのに効果的であることが証明され得る。

従って、本発明の態様により、最大0.05質量%の硫黄を含む燃料油の潤滑性能を改善するための方法が提供され、その方法は、得られる燃料油組成物中において(a)及び(b)により誘導される金属含量が最大50質量ppmとなるような量で第1の態様に記載の添加剤組成物を燃料油に添加することを含む。

#### 【0047】

本発明の他の態様により、燃料油の潤滑性能を改善するために、得られる燃料油組成物中において(a)及び(b)から誘導される金属含量が最大50質量ppmとなるような量で、硫黄含量が最大0.05質量%の燃料油中において、第1の態様に記載の添加剤組成物を使用することが提供される。

驚くべきことに、本発明の所定の金属化合物により、燃料油、特にディーゼル燃料油及びヒーティングオイルの組成物が提供され、それは、アルカリ土類金属化合物、例えば中性カルシウム化合物のみを含む燃料油組成物と比較して、改善された低温流動性性能を有することを見い出した。この効果は、コールドフィルターフラギングポイント(CFPP)試験(IP 309/96による)又は類似フィルターフラギングポイント(SFPP)試験(IP 419/96による)において特に明らかである。

更に、本発明の所定の金属化合物を、燃料油、例えばディーゼル燃料油又はヒ

一ティングオイルへ添加したときに、得られる組成物が、水に対してより良い安定性を有し、それにより、燃料油組成物中におけるエマルションの形成が最小化される。

燃料油組成物の疊り形成傾向は、ASTM D1094に従って測定することができる。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 00/02574

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C10L1/14 C10L10/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C10L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 476 196 A (ETHYL PETROLEUM ADDITIVES LTD) 25 March 1992 (1992-03-25) cited in the application abstract; example 9	15-18
X	WO 94 11467 A (PLATINUM PLUS INC) 26 May 1994 (1994-05-26)	1,3,13, 14,16-18
Y	page 12, line 27 - line 30; claims 1,3,4 page 30, line 25 - line 27	6,8
Y	WO 97 40122 A (ASS OCTEL ; BARR DONALD (GB); COOK STEPHEN LEONARD (GB); RICHARDS P) 30 October 1997 (1997-10-30) cited in the application page 31, line 19; claims 16-19; examples 2,12	6,8
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*V\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

3 August 2000

Date of mailing of the International search report

11/08/2000

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5816 Patentbox 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx.31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De La Morinerie, B

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Jpn. Application No.  
PCT/EP 00/02574

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 883 320 A (STRUKL JOSEPH STEPHAN) 13 May 1975 (1975-05-13) the whole document	1,2,4-9, 11,16-18
A	GB 888 325 A (ESSO) 31 January 1962 (1962-01-31) example 1	2,6,8,9, 14
A	GB 2 248 068 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 25 March 1992 (1992-03-25) cited in the application page 12, paragraph 3	1-18
A	WO 87 01126 A (LUBRIZOL CORP) 26 February 1987 (1987-02-26) the whole document	1-14, 16-18
A	GB 2 091 291 A (DREW CHEM CORP) 28 July 1982 (1982-07-28) cited in the application the whole document	1,2,4-9, 11-18
A	GB 861 794 A (BATAAFSE PETROLEUM MAATACHAPPIJ N.V.) 22 February 1961 (1961-02-22) the whole document	1,2,4, 6-9
A	WO 99 03953 A (EXXON CHEMICAL LTD ;EXXON CHEMICAL PATENTS INC (US)) 28 January 1999 (1999-01-28) claims 1-10	1,2,6,8, 9,15-18
A	WO 97 04045 A (PETER HOBLYN JEREMY D ;CLEAN DIESEL TECHNOLOGIES INC (US); VALENTI) 6 February 1997 (1997-02-06) cited in the application	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l. Appl. No.  
PCT/EP 00/02574

Patient document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0476196 A	25-03-1992	AU 635158 B AU 8465091 A CA 2051452 A DE 69004692 D DE 69004692 T JP 4234489 A US 5944858 A		11-03-1993 26-03-1992 21-03-1992 23-12-1993 10-03-1994 24-08-1992 31-08-1999
WO 9411467 A	26-05-1994	AU 5602194 A CA 2149035 A EP 0668899 A JP 8503508 T US 5501714 A US 6003303 A US 6051040 A		08-06-1994 26-05-1994 30-08-1995 16-04-1996 26-03-1996 21-12-1999 18-04-2000
WO 9740122 A	30-10-1997	AU 2644897 A AU 707792 B AU 5405096 A BR 9608087 A EP 0846151 A EP 0904337 A JP 11504355 T US 6056792 A		12-11-1997 22-07-1999 18-11-1996 23-02-1999 10-06-1998 31-03-1999 20-04-1999 02-05-2000
US 3883320 A	13-05-1975	NONE		
GB 888325 A		DE 1119044 B		
GB 2248068 A	25-03-1992	NONE		
WO 8701126 A	26-02-1987	US 4659338 A US 4690687 A AT 77828 T AT 118528 T AT 154068 T AU 591394 B AU 6192986 A AU 600058 B AU 8253087 A BR 8606850 A CA 1303853 A CN 1020632 B DE 3650239 D DE 3650239 T DE 3650634 D DE 3650634 T DE 3685877 A DE 3685877 T DK 66695 A DK 192587 A EP 0233250 A EP 0423744 A EP 0579339 A ES 2001515 A FI 871661 A FI 871707 A HK 36993 A		21-04-1987 01-09-1987 15-07-1992 15-03-1995 15-06-1997 30-11-1989 10-03-1987 02-08-1990 31-03-1988 03-11-1987 23-06-1992 12-05-1993 23-03-1995 08-06-1995 10-07-1997 15-01-1998 06-08-1992 29-07-1999 12-06-1995 16-04-1987 26-08-1987 24-04-1991 19-01-1994 01-06-1988 15-04-1987 16-04-1987 23-04-1993

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

Int'l. Appl. No.  
PCT/EP 00/02574

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 8701126 A		IL 79599 A IN 167837 A JP 7088514 B JP 63500602 T MX 164983 B NO 174814 B NO 952019 A SG 15993 G US 4804389 A ZA 8606177 A	31-01-1991 29-12-1990 27-09-1995 03-03-1988 13-10-1992 05-04-1994 22-05-1995 16-04-1993 14-02-1989 25-03-1987
GB 2091291 A	28-07-1982	BE 891782 A CA 1180185 A CH 648057 A DE 3200588 A DK 10182 A FR 2497820 A IT 1149555 B JP 57164190 A NL 8200067 A NO 820107 A SE 8200145 A	30-04-1982 01-01-1985 28-02-1985 26-08-1982 16-07-1982 16-07-1982 03-12-1986 08-10-1982 02-08-1982 16-07-1982 16-07-1982
GB 861794 A		BE 572324 A DE 1133060 B FR 1216340 A	25-04-1960
WO 9903953 A	28-01-1999	AU 8856898 A EP 1000128 A	10-02-1999 17-05-2000
WO 9704045 A	06-02-1997	US 6003303 A AU 6548996 A CA 2227141 A EP 0854903 A	21-12-1999 18-02-1997 06-02-1997 29-07-1998

---

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	マークコード(参考)
C 1 0 L	10/02	C 1 0 L	10/02
(72)発明者 ディルウォース ブリッド			
イギリス オックスフォードシャー オー			
エックス13 6 ピービー ピーオーボック			
ス 1 オックスフォード アービングド			
ン ミルトン ヒル			
(72)発明者 フェイバ カルロ エス			
イギリス オックスフォードシャー オー			
エックス2 8イーエイ オックスフォー			
ド ブランドフォード ロード 7ビー			
(72)発明者 コーリア フィリップ			
イギリス オックスフォードシャー オー			
エックス13 6 ピービー ピーオーボック			
ス 1 オックスフォード アービングド			
ン ミルトン ヒル インフィニューム			
ユーケイ リミテッド			
F ターム(参考) 4H013 CD02 CE02 CG03 CG04 CJ01			
CJ02 CJ03 CJ05 CJ11 CJ12			
CJ13 CJ14 CJ17 CJ18			
4H015 AA21 AA22 AA25 AA26 AB07			

---

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**